



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 29 305 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
B 29 C 67/00
B 23 K 26/00
C 08 J 7/18

⑲ Aktenzeichen: 101 29 305.4
⑳ Anmeldetag: 18. 6. 2001
㉑ Offenlegungstag: 19. 12. 2002

DE 101 29 305 A 1

㉒ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉓ Erfinder:
Podszun, Wolfgang, Dr., 51061 Köln, DE; Seul,
Thomas, Dipl.-Ing., 45219 Essen, DE;
Schmachtenberg, Ernst, Prof. Dr., 45289 Essen, DE;
Osmanda, Artur, 42549 Velbert, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Mustern
⑤⑦ Die Verwendung oberflächenmodifizierter Pulver aus
Thermoplasten führt beim Rapid-Prototyping durch La-
sersintern zu Modellen mit verbesserter Oberflächengüte,
größerem Detaillierungsgrad und erhöhter Konturgenau-
igkeit.

DE 101 29 305 A 1

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Rapid-Prototyping durch Lasersintern unter Verwendung oberflächenmodifizierter Pulver aus Thermoplasten.
- 5 [0002] Unter dem Begriff Rapid-Prototyping werden die heute bekannten computergesteuerten additiven, automatischen Modellbauverfahren zusammengefasst. Das Lasersintern bezeichnet ein Rapid-Prototyping-Verfahren, bei dem Schüttungen aus bestimmten pulverigen Werkstoffen unter Einwirkung von Laserstrahlen, welche vorzugsweise durch ein Programm gesteuert werden, schichtweise an bestimmten Ebenenstellen aufgeheizt und versintert werden.
- 10 [0003] Die Verwendung von Thermoplastpulvern zum Lasersintern mittels Laser ist bekannt (A. Gebhardt, Rapid-Prototyping, Carl Hanser Verlag, München, Wien 2000, Seite 127). Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Modellkörpern beschrieben, bei dem unter Verwendung von feinteiligen Thermoplasten mit Hilfe von Licht eines Lasers, beispielsweise eines CO₂- oder ND/YAG-Lasers, eine beliebige dreidimensionale Struktur durch selektive Sinterung aufgebaut werden kann.
- 15 [0004] Es ist weiterhin bekannt, dass Thermoplast bzw. Kunststoffpulver, bei denen die einzelnen Partikel kugelförmig sind, besonders gut für das Lasersintern geeignet sind. In WO/97/29148 wird die Herstellung von kugelförmigen Partikeln aus Styrol- und Acrylatpolymerisaten durch Sprühtrocknen, sowie die Verwendung der erhaltenen Produkte für das Lasersintern beschrieben.
- [0005] Aus der DE 198 20 725 A 1 ist die Verwendung von perlförmigen Homo- oder Copolymerisaten aus monoethylenisch ungesättigten Verbindungen für das Lasersintern bekannt.
- 20 [0006] In vielen Fällen ist die Verwendung von teilkristallinen Polymeren für die Herstellung von Modellen durch Lasersintern wünschenswert. Modelle aus teilkristallinen Polymeren zeigen im Vergleich zu Modellen aus amorphen Polymeren ein höheres Maß an Porenfreiheit und eine höhere mechanische Festigkeit.
- [0007] In der Dissertation von Gabriele Alscher, Das Verhalten teilkristalliner Thermoplaste beim Lasersintern, Shaker Verlag, Aachen 2000, S. 31–32 werden die Vorteile des isothermen Lasersinterns ausführlich diskutiert.
- 25 [0008] Die Dichte, die Oberflächenqualität, der Detaillierungsgrad und die Konturgenauigkeit des Modells werden beim Rapid-Prototyping durch Lasersintern in hohem Maße durch die Eigenschaften des Polymerpulvers bestimmt.
- [0009] Die derzeit verwendeten Polymerpulver weisen in bestimmten Anwendungsfällen unbefriedigende Resultate, d. h. eine schlechte Oberflächengüte, einen geringen Detaillierungsgrad und eine niedrige Konturgenauigkeit auf. Dieser Nachteil erfordert aufwendige Nacharbeiten am Prototyp, um das in der Praxis erforderliche Oberflächenfinish zu erreichen.
- 30 [0010] Ein weiterer Nachteil der bisher durchgeführten Laserverfahren besteht darin, dass die verwendeten Thermoplastpulver bei Lagerung und bei Verwendung aufgrund der erhöhten Temperatur auch ohne Laserbelichtung eine Tendenz zur Agglomeration aufweisen. Wegen dieser Agglomerationstendenz können die in einem Lasersinterprozess eingesetzten, jedoch für die Modellgenerierung nichtverbrauchten Pulver nur teilweise in einen nachfolgenden Lasersinterprozess gebraucht werden. Aus diesem Grund werden den weiterverwendeten Pulvern stets neue Pulver hinzugemischt, welche die noch nicht in einem Lasersinterprozess verwendet wurden. Die hinzugefügte Menge von neuem Pulver zu Recyclingmaterial muss laut Bernd Keller, Rapid-Prototyping: Grundlagen zum selektiven Lasersintern von Polymerpulvern, Shaker-Verlag: Aachen 1999, Seiten 110–112, mindestens 33 Massen-% betragen, um eine ausreichende Bauprozesssicherheit im Lasersintern zu erhalten.
- 35 [0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Thermoplastpartikeln für das Lasersintern, die zu Formkörpern mit verbesserter Oberflächengüte, größerem Detaillierungsgrad und erhöhter Konturgenauigkeit führen. Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung von Thermoplastpartikeln, die beim Lasersinterprozess eine geringere Agglomerationsneigung an den nichtbelichteten Stellen aufweisen.
- 40 [0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Mustern durch Lasersintern unter Verwendung von Thermoplastpartikeln mit einer mittleren Teilchengröße von 5–250 µm für das Rapid-Prototyping durch Lasersintern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Oberfläche der Partikel vor dem Lasersintern zur Verringerung ihrer Benetzbarkeit modifiziert ist.
- 45 [0013] Als Thermoplaste kommen die üblicherweise thermoplastisch verarbeitbaren Polymere für das Verfahren in Betracht, beispielhaft genannt seinen Polystyrol, Polyacrylate, Polycarbonat, thermoplastische Polyurethane, Polyamide und Polyester.
- 50 [0014] Bevorzugt werden teilkristalline Thermoplaste eingesetzt. Teilkristalline Thermoplaste sind im vorliegenden Zusammenhang synthetische Polymere, die bei Raumtemperatur eine zumindest partielle Kristallinität aufweisen und im Bereich von 100 bis 300°C schmelzen. Bevorzugt werden Thermoplaste aus der Gruppe der Polyamide, Polyester und Polyurethane. Als teilkristalline Polyamide werden Polyamid-6,6, Polyamid-6,10, Polyamid-6, Polyamid-7, Polyamid-8, 55 Polyamid-9, Polyamid-11, Polyamid-12, und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten verwendet. Besonders bevorzugt wird Polyamid-11 und Polyamid-12.
- [0015] Die Teilchengröße der Thermoplastpartikel beträgt 5–250 µm, vorzugsweise 10–100 µm. Für die Bestimmung der Teilchendurchmesser (Teilchengröße) wird hier das Gewichtsmittel angegeben. Die Thermoplastpartikel können eine enge oder breite Teilchendurchmesserverteilung aufweisen. Für spezielle Anwendungen sind Thermoplastpartikel mit enger Teilchendurchmesserverteilung vorteilhaft.
- 60 [0016] Die Thermoplastpartikel können eine unregelmäßige Form z. B. eine Splitterform oder eine Kugelform, aufweisen. Die Verwendung von Partikel, in Kugelform hat Vorteile, z. B. in Bezug auf Rieselfähigkeit der Pulver und Porenvolumen der Modelle.
- [0017] Bevorzugt wird das Verfahren beim isothermen Lasersintern angewendet.
- 65 [0018] Erfindungsgemäß wird durch eine Oberflächenmodifizierung der Thermoplastpartikel die Benetzbarkeit dieser Partikel reduziert. Benetzbarkeit bedeutet in diesem Zusammenhang die Tendenz einer Flüssigkeit, die Oberfläche zu bedecken. Zur quantitativen Beschreibung der Benetzbarkeit kann hier der Kontakt- bzw. Randwinkel herangezogen werden. Der Kontaktwinkel kann generell Werte zwischen 0° und 180° einnehmen, wobei der Wert 0° für vollständige Be-

netzung (Spreiten) und 180° für keine Benetzung steht. Der Kontaktwinkel kann z. B. aus der Oberflächenenergie, welche nach der Washburn-Methode, die direkt an Pulvern gemessen wird, errechnet werden. Nähere Einzelheiten dieser Methode sind von Christopher Rulison; Wettability Studies for Porous Solids including Powders and Fibrous Materials; Technical Note #302, Firma Krüss USA, Hamburg beschrieben worden.

[0019] Bevorzugt sollte die Oberflächenmodifizierung den Kontaktwinkel um mindestens 10° heraufsetzen gegenüber den unbehandelten Thermoplasten.

[0020] Die Größe des Randwinkels ist eine Funktion der benetzenden Flüssigkeit. In umfangreichen Versuchsreihen hat sich herausgestellt, dass die Verwendung von N-Methyl-2-Pyrrolidon als Testflüssigkeit Werte für den Randwinkel liefert, die eine relevante Aussage für die Verwendung des untersuchten Pulvers als Material für das Lasersintern gestattet. N-Methyl-2-Pyrrolidon ist auch deshalb eine aussagekräftige Testflüssigkeit, weil die Oberflächenspannung von N-Methyl-2-Pyrrolidon bei Raumtemperatur den gleichen Wert hat wie geschmolzenes Polyamid 12, einem besonders wichtigen Werkstoff für das Lasersintern, bei der Schmelztemperatur des PA 12. Durch die Oberflächenmodifizierung wird der Randwinkel erhöht.

[0021] Zur Modifizierung kommen alle grundsätzlich bekannten physikalischen und chemischen Methoden zur Verengung der Benetzbarkeit in Frage. Als physikalische Methoden sind in diesem Zusammenhang insbesondere Ultraschallbehandlung und Behandlung mit elektromagnetischer Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen oder mit Partikelstrahlung (Elektronenstrahlung) zu nennen. Auch die Corona- und Plasmabehandlungen sind weitere physikalische Methoden zur Oberflächenmodifizierung.

[0022] Bevorzugt werden auch chemische Methoden, insbesondere (gegebenenfalls reaktive) Beschichtungen mit einem ionischen oder nicht ionischen Tensid (surfactant), die Beschichtung mit einer Polymerverbindung und die Behandlung mit einem Silan.

[0023] Bevorzugt sind auch Kombinationen der physikalischen und chemischen Behandlungsverfahren.

[0024] Geeignete Tenside werden in "Surfactants Europe, A. Directory of Surface Active Agents available in Europe" (Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1995)) aufgelistet. Bevorzugt werden Tenside mit einer linear oder verzweigten C₆- bis C₂₄-Alkylgruppe. Des Weiteren werden Tenside mit Siloxaneinheiten genutzt. Besonders gut geeignet sind Fluortenside, insbesondere Tenside mit einem C₄- bis C₁₈-Perfluoralkylrest.

[0025] Die Menge an Tensid beträgt insbesondere 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Thermoplastpartikel.

[0026] Die Oberflächenmodifizierung der Thermoplastpartikel mit Tensid erfolgt in der Weise, dass die nicht behandelten Partikel mit einer Lösung des Tensides in Kontakt gebracht werden und das Lösungsmittel entfernt wird. In vielen Fällen ist Wasser ein geeignetes Lösungsmittel. Das Lösungsmittel kann durch Abdampfen, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur von 100°C oder unter Anwendung von reduziertem Druck, beispielsweise 5 bis 200 Torr, entfernt werden.

[0027] Geeignete oberflächenaktive Polymerverbindungen zur Behandlung der Thermoplasten sind in nichtwässrigen Lösungsmitteln lösliche Polymerisate mit einem Molekulargewicht von 2.000 bis 1.000.000. Bevorzugt sind Polymerisate mit einem Anteil von einpolymerisierten Einheiten von C₈- bis C₂₂-Alkyl(meth)acrylaten und/oder Vinylester von C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren. Beispielhaft seien Polymerisate mit einpolymerisierten Einheiten von Stearylmetacrylat, Laurylmetacrylat und Vinylstearat genannt. Besonders gut geeignet sind Copolymerisate aus C₈- bis C₂₂-Alkyl(meth)acrylaten bzw. Vinylester von C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren mit hydrophilen Monomeren. Unter hydrophilen Monomeren werden in diesem Zusammenhang polymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindungen, die ganz oder teilweise (zu mehr als 2,5 Gew.-% bei 20°C) in Wasser löslich sind, verstanden. Als Beispiele seien genannt: Acrylsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Methacrylsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Diethylenglykolmonomethacrylat, Triethylenglykolmonoacrylat, Triethylenglykolmonomethacrylat, Tetraethylenglykolmonoacrylat, Tetraethylenglykolmonomethacrylat, Glycerinmonoacrylat, Aminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol. Bevorzugt werden Aminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol.

[0028] Besonders bevorzugte Polymerverbindungen sind Copolymerisate aus

- 75-99 Gew.-% C₈- bis C₂₂-Alkyl(meth)acrylat und/oder Vinylester von C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren und
- 1-25 Gew.-% hydrophiles Monomer aus der Gruppe Aminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol.

[0029] Weitere gut geeignete Polymerverbindungen sind solche mit eingebauten Fluorgruppen und Perfluoralkylgruppen, z. B. Homo- und Copolymerisate von Heptafluorbutylmethacrylat.

[0030] Die Menge an Polymerverbindung beträgt 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf die Thermoplastpartikel.

[0031] Die Oberflächenmodifizierung der Thermoplastpartikel mit Polymerverbindungen kann wiederum so erfolgen, dass die nicht behandelten Partikel mit einer Lösung der Polymerverbindung in Kontakt gebracht werden. Es eignet sich ein nichtwässriges Lösungsmittel wie z. B. Isooctan oder Toluol. Das Lösungsmittel kann wiederum durch Abdampfen, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur oder unter Anwendung von reduziertem Druck, entfernt werden.

[0032] Zur Behandlung mit Silanen sind beispielsweise Trimethylchloresilan, Dimethyldichloresilan, Hexamethyldisiloxan, Propyltrimethoxysilan, Gammaaminopropyltrimethoxysilan und Mischungen dieser Silane geeignet.

[0033] Die Behandlung mit Silan kann ohne Lösungsmittel oder, was besonders vorteilhaft ist, in einem aprotischen Lösungsmittel erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Aceton, Butanon, Dichlormethan, Trichlormethan, Toluol, Essigester oder Tetrahydrofuran. Selbstverständlich kann bei der Silanisierung ein Katalysator eingesetzt werden. Katalytisch wirksam sind Protonensäuren, wie Essigsäure oder Chlorwasserstoff sowie Amine, wie Dicyclohexylamin. Die Beschichtung kann auch in der Weise erfolgen, dass das Silan zunächst unter saurer Katalyse mit z. B. molaren Mengen Wasser hydrolysiert wird, wobei die hydrolysierbaren Reste X in OH-Gruppen überführt werden, und dann die frisch her-

gestellte OH-Verbindung in einem Lösungsmittel mit den Thermoplastpartikeln zur Reaktion gebracht wird.

[0034] Die Menge des eingesetzten Silans kann in hohem Umfang variiert werden, sie liegt üblicherweise im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Thermoplastpartikel.

[0035] Die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Pulver aus Thermoplasten führen beim Rapid-Prototyping durch Lasersintern zu Modellen mit verbesserter Oberflächengüte, größerem Detaillierungsgrad und erhöhter Konturgenauigkeit. Die erhaltenen Modelle müssen nicht oder weniger nachbearbeitet werden als die Modelle des derzeitigen Standes der Technik. Thermoplastpartikel, die in einem Arbeitsgang nicht verbraucht wurden, bleiben unverändert erhalten; insbesondere bilden sich keine Agglomerate und sie können vollständig wiederverwendet werden.

10

Beispiele

Beispiel 1

Beschichtung von Polyamidpulvern mit Polymerverbindungen

15

[0036] Jeweils 50 g Polyamid 12 Pulver, mit einer mittleren Teilchengröße von 45 µm, werden bei Raumtemperatur in 200 ml einer Lösung aus der unten angegebenen Polymerverbindung in Isododecan 30 min dispergiert. Danach wird das Isododecan am Rotationsverdampfer bei 50°C und reduziertem Druck vollständig entfernt.

20

	Polymerverbindung	Einsatzmenge
A	Poly(Tridecylmethacrylat-co-N-Vinylpyrrolidon)-90/10	2,5g
B	Poly(Tridecylmethacrylat-co-Hydroximethylmethacrylat)-90/10	0,5g
C	Poly(Tridecylmethacrylat-co-N-Dimethylaminoethylmethacrylat)-90/10	2,5g
D	Organmodifiziertes Siloxan (Tegopren 6846, Goldschmidt)	0,5g
E	Poly(Eicosen-co-N-Vinylpyrrolidon)-95/5	2,5g
F	Poly(Eicosen-co-N-Vinylpyrrolidon)-90/10	2,5g

35

Beispiel 2

Ausprüfung modifizierter und nichtmodifizierter Thermoplastpartikel

40

Kontaktwinkelmessung

45

Proben	Kontaktwinkel mit N-Methyl-2-Pyrrolidon
Vergleichspulver Polyamid 12	0°
Pulver aus Beispiel 1A	61°
Pulver aus Beispiel 1B	71°

50

55

Proben	Kontaktwinkel mit N-Methyl-2-Pyrrolidon
Pulver aus Beispiel 1C	71°
Pulver aus Beispiel 1D	49°
Pulver aus Beispiel 1E	38°
Pulver aus Beispiel 1F	49°

60

[0037] Die Kontaktwinkel der erfindungsgemäß modifizierten Proben liegen signifikant höher als beim nichtmodifizierten Polyamid 12 und belegen die verringerte Benetzbarkeit.

[0038] Beim Versintern des oberflächenmodifizierten Pulvers mittels eines CO₂-Lasers zeigte sich eine verbesserte Oberflächengüte des versinterten Materials gegenüber den Proben aus unbehandeltem Polyamid.

1. Verfahren zum Herstellen von dreidimensionalen Mustern durch Lasersintern unter Verwendung von Thermoplastpartikeln mit einer mittleren Teilchengröße von 5–250 µm, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche der Partikel vor dem Lasersintern zur Verringerung ihrer Benetzbarkeit insbesondere mittels physikalischer Oberflächenbehandlung und/oder gegebenenfalls reaktiven Beschichtung mit einer oberflächenaktiven Substanz, modifiziert wird. 5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontaktwinkel der oberflächenmodifizierten Thermoplastpartikel, bestimmt mit N-Methyl-2-Pyrrolidon als Testflüssigkeit, um mindestens 10° heraufgesetzt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermoplastpartikel mit einem ionischen oder nicht ionischen Tensid beschichtet werden. 10
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenaktive Verbindung eine Polymerverbindung ist.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenaktive Verbindung ein Silan ist.
6. Dreidimensionale Modelle erhältlich durch ein Verfahren zum Lasersintern nach einem der Ansprüche 1 bis 4. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)